

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-111904

(43)Date of publication of application : 30.05.1986

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

(21)Application number : 59-231155

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 05.11.1984

(72)Inventor : MATSUDA FUJIO  
KATO KOZO

## (54) PRODUCTION OF HEXAGONAL BORON NITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hexagonal boron nitride having high purity in one step from a raw material, by heating a mixture of borax and melamine in an inert gas atmosphere, and washing the reaction product with a dilute mineral acid and then with water.

CONSTITUTION: A mixture of crushed borax and melamine is put into a crucible, and heated in an electric oven at 1,100W2,200° C for about 1hr under the flow of nitrogen gas. The reaction product is subjected to the repeated washing with a dilute mineral acid (e.g. 5% hydrochloric acid) and decantation until the pH of the washed liquid becomes  $\leq 1$ , stirred for about 30min, decanted, subjected to the repeated washing with water and decantation until the pH of the washed liquid becomes 5W7, and filtered. The precipitate is washed with methanol and dried in vacuum.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-111904

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)5月30日

C 01 B 21/064

7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑰ 発明の名称 六方晶窒化硼素の製法

⑱ 特 願 昭59-231155

⑲ 出 願 昭59(1984)11月5日

⑳ 発 明 者 松 田 藤 夫 鎌倉市笛田1965-12

㉑ 発 明 者 加 藤 高 蔵 神奈川県足柄上郡大井町上大井544

㉒ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

六方晶窒化硼素の製法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 硼砂とメラミンとの混合物を不活性ガス雰囲気下に少なくとも1100℃を越え2200℃以下の温度範囲で加熱した後得られた反応生成物を、洗浄液のpHが1以下となるまで希硫酸で洗浄し、ついで、洗浄液のpHが5～7になるまで水洗することを特徴とする六方晶窒化硼素の製法。

(2) 希硫酸が希塩酸および／または希硫酸である特許請求範囲第1項記載の方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、六方晶窒化硼素の製法に関する。さらに詳しくは、硼砂とメラミンとを反応させて、直接に六方晶窒化硼素を製造する方法に関する。

(従来の技術)

窒化硼素はファイナセラミックスの一種であり、大別して、非晶質窒化硼素、六方晶窒化硼素およ

び立方晶窒化硼素がある。六方晶窒化硼素に関しては、従来法では、無水硼酸とアンモニアにリン酸カルシウムを加え、反応温度約900℃で非晶質窒化硼素を作り、副生物と添加剤を塩酸で除き、さらに約1800℃で熱処理して六方晶窒化硼素を得る。すなわち、原料から反応と熱処理の二段により六方晶窒化硼素が製造される。

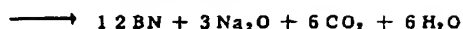
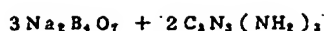
(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は原料から一段の反応で六方晶窒化硼素を製造することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的に関して種々検討した結果、硼砂とメラミンとを反応させる方法において、反応条件を設定し、さらに得られた反応生成物の後処理方法を改良することにより、高純度六方晶窒化硼素が得られることを見出し、本発明の方法に到った。

本発明の方法は、硼砂とメラミンを原料として反応させる。その反応は次式のように進行するものと考えられる。



使用される硼砂は無水物が最も望ましいが、含水物であっても差し支えない。

硼砂およびメラミンの使用量は、すべての硼砂が窒化硼素に変化するためには、前記式に示すように、硼砂3モルに対して、2モル以上のメラミンを使用するのが望ましい。しかし、とくに限定されるものではない。

反応は不活性ガス中、常圧または加圧下において実施される。不活性ガスとしては窒素、ヘリウム、アルゴン等が用いられる。

本発明の方法においては、反応温度は少なくとも1100℃を越え2200℃以下の温度範囲、好ましくは1200～2000℃の範囲である。1100℃以下では非晶質窒化硼素が生成し、2200℃を越えると六方晶窒化硼素の収率が低下するので好ましくない。

前記の反応による反応生成物は未反応原料および副生物を含有する。これらの未反応原料および

鉍酸による洗浄および水洗の方法は、とくに制限されることなく、それぞれの洗浄液が上記pH域となるように洗浄すればよい。例えば反応生成物を前記濃度の希鉍酸の水溶液中に懸濁させて、よくかきまぜた後、戸過し、必要に応じてさらに希鉍酸液でpHが1以下になるまで洗浄する。ついで、戸別し、戸塊そのまゝ、あるいは水に懸濁させて戸過して、洗浄液のpHが5～7となるまで水洗するような方法がある。

また、本発明においては、反応生成物を水洗後、乾燥してもよいが、水洗後さらに低沸点の有機溶剤たとえばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等で洗浄し、常圧乾燥または減圧乾燥すれば、高純度六方晶窒化硼素微粉末が収率良く得られる。

(作用および発明の効果)

硼砂とメラミンとを少なくとも1100℃を越え、2200℃以下の温度範囲で加熱して一段の反応で得られた反応生成物を、希鉍酸でpH1以下まで洗浄し、ついでpH5～7まで水洗することによ

副生物は大部分水に溶けるので、反応生成物を水洗、とくに温水または熱湯で洗浄するとかなり精製された六方晶窒化硼素が得られる。しかしながら、純度は80～90%程度であり、まだ十分とは言えない。特に、副生物である酸化ナトリウムは強塩基性を示し、水洗のみでは十分除去することが困難である。

本発明の方法は、前記の反応条件により得られた反応生成物を以下のように処理するところに主たる特徴を有するものである。

すなわち、反応生成物を鉍酸を用いて洗浄し、しかる後に水洗して六方晶窒化硼素を得る。

用いられる鉍酸は、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸等である。中でも塩酸または硫酸、あるいは両者の混合したものが良効な結果を与える。使用する鉍酸の濃度は0.1～10%、好ましくは1～5%である。

この様な鉍酸を用いて洗浄液のpHが1以下となるまで洗浄する。ついで、水洗をその洗浄液がpH5～7になるまで行なう。

り、未反応原料および副生物をほぼ完全に除去することが可能で高純度の六方晶窒化硼素微粉末を得ることができる。

したがって、本発明の方法はとくに電子材料、耐火材料または潤滑剤として強く要望される高純度の六方晶窒化硼素微粉末を提供する方法として極めて優れたものである。

(実施例)

次に、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

内容280ccの蓋つきの窒化硼素製るつぼに、粉碎した無水硼砂60.4gおよびメラミン113.5gの混合物を入れた後、そのるつぼを電気炉に入れ、電気炉中に毎分400mlの割合で窒素ガスを流しながら、るつぼを電気炉で1500℃で1時間加熱した。

反応後、窒素中で一晩放冷し、反応生成物をビーカー中に入れ、さらに5%塩酸をビーカー中の反応生成物に加え、洗浄とデカンテーションを繰

り返し、洗浄液のpHを1以下とした後、約30分間攪拌し、デカンテーションの後、イオン交換水を加え、攪拌とデカンテーションを繰り返し、洗浄液のpHを6とした後、戸別した。さらに、沈澱物をメタノールで2回洗浄した後、減圧で100℃で2時間乾燥した結果、27.0gの白色粉末を得た。

この物質は赤外線分析、X線解析によって、六方晶窒化硼素であることを確認した。また、電子顕微鏡写真により、粒度1～5ミクロンの粒子であることを認めた。元素分析により得られた窒化硼素の純度は99.6%であった。また、使用した硼砂に対する窒化硼素の収率は90.6%であった。

#### 実施例 2

実施例1で実施した方法において、5%塩酸の代わりに、5%硫酸を使用し、その他は実施例1と同様に実験した結果、純度99.6%、粒度1～5ミクロン、収率90.2%で六方晶窒化硼素粉末を得た。

#### 参考例

実施例1で実施した方法において、反応後、一

晩放冷し、反応生成物をビーカーに入れ、反応生成物に熱湯を加え、水洗とデカンテーションを3回繰り返えした後、戸別し、沈澱物を100℃で2時間減圧乾燥した結果、得られた白色粉末を元素分析し、純度87.8%の窒化硼素であることを確認した。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

BEST AVAILABLE COPY